

特 許 公 報

昭49-22681

④公告 昭和49年(1974)6月11日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑧立毛を有する皮革状物の着色方法

⑨特 願 昭45-68333

⑩出 願 昭45(1970)8月6日

⑪発 明 者 渡辺幸二

大津市園山2の13の1

同 岡本三宜

高槻市名神町7の3

同 久保昌美

大津市園山2の15

⑫出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

⑬代 理 人 弁理士 篠田 巖

発明の詳細な説明

本発明は立毛を有する皮革状物の着色方法に関し、特に天然皮革並みのチヨークマーク性を顕著に示す深みのある着色状態与える方法に関するものである。

従来の人工皮革の着色に当つては、一般に含浸もしくは表面にコートされるべき弾性重合体に着色剤を添加することによつて行なわれていた。従来の人工皮革は表面が弾性重合体の被覆膜でおおわれた構造のものであり、したがつて着色に際してかかる表面膜の着色だけで事たりたわけである。

しかるに、本発明に係る皮革状物においては、表面がバインダー（一般的に合成重合体）と立毛繊維とによりおおわれたもので、かかる場合においては単にバインダーを着色するだけではすまされない。このような場合、繊維としてはあらかじめ希望の色に着色したものを用い、しかる後バインダーを繊維の色と合わせた色にしたものを用いる方法が考えられる。しかしかかる場合製品の色いきり変えが難しく、工業的規模とした場合実際のでないがより大きな欠点としてはバインダーを含浸することにより、基材中において、バインダーの付着むらが生じ均一な色をつけにくいし、

2

硬固との関係でこのむらがさらに強調拡大され、再現性も十分とはいえない。これは特に濃色とすべく顔料着色剤のバインダー中への添加量が大い場合において著しい。したがつてかかる方法においては実用上および技術上の点から大きな制限を受けざるを得ない。

さらにかかる方法とは異なる方法として、バインダーを含浸させた基材を単純に染色する着色方法がある。この場合特定な色合いにおいては好ましい着色状態を与える場合もあり、上記した方法より一段優れた方法と言えらるが、この方法においても重大な欠陥がひそんでいる。

すなわち、バインダーと繊維とを同時に染料によつて着色するわけであるが、この場合、一般にバインダーである合成重合体と繊維を形成せる高重合体とが染料との親和性において異なり、染料の選択吸着が生ずる。したがつて単色系の染料を用いた場合は致命的欠陥にまで顕在化しない着色状態であつても、混合系染料を用いた場においては繊維およびバインダーによる選択的吸着が行なわれ、繊維とバインダーとがまじつて異質な色に染色されてしまい著しい「いろつき」を呈することとなる。したがつてこのような場合においては染色可能な色が著しく制限され、実際上好まれる色調とすることは極めてむずかしいし、事実上不可能となる。

特にこのような現象はバインダーおよび繊維を形成する高分子状物質の差以上に構造的要因も存在する。

すなわち、バインダーの有するポーラスな構造のため、同一染着量であつても発色性が確然と低下し全体に白っぽくなる。これが膜状構造のように適当な厚さを有しそのため染料の隠蔽力が増加する場合においては非常に厳しい条件を採用することにより多少なりともほぼ実用的な色に近い程度にまで改良可能であるが本発明の皮革状物のごとく、バインダーと繊維とが混在し、かつバイン

3

ダーが繊維を局所的におおっている状態ではバインダー中における染料の隠蔽力は低下する。このような状態にあつて染色した場合単色たとえば赤で染めてもバインダーの色が透く(たとえばピンク)なり繊維の色が透く(透赤と)なる。これは極めて著しい「いらつき」となり、深みのない低俗な色合いとなる。

以上に述べたことから明らかなように、立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチヨークマーク性を顕著に示す深みのある着色状態を与える試みはかつて行なわれなかつた。

本発明にいうチヨークマーク性とは立毛をねかせた時、色相及び光沢等の表面特性が見る角度によつて変化する現象を言い、かかる現象は天然皮革に顕著に認められるものである。

本発明者らは立毛を有する人工皮革状物に天然皮革にみられるチヨークマーク性を顕著に示す深みのある審美的に優れた着色状態を与える方法の開発を目的に鋭意研究した結果本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、起毛し得る繊維シートに着色剤を混入もるバインダーを付着せしめたもの、起毛し、次いでこれを染色する立毛を有する皮革状物の着色方法であり、特に有利には下記一般式(1)を満足するハンターL値を有する起毛後の繊維シートを下記一般式(2)を満足する色合いに染色するものである。

但し、

$$5\% < |L_f - L_s| < 50\% \dots\dots\dots (1)$$

$$0 < \frac{|A_f' - A_s'| + |B_f' - B_s'|}{100 + |L_f - L_s|} < 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

式中

(I) L_f は着色剤を混入したバインダーを用いて作つた厚さ0.5mmの湿式フィルムのハンターの色立体表示におけるL値を示す。

(II) L_s は上記着色バインダーを含浸した染色前の繊維シートの起毛面のハンターの色立体表示におけるL値を示す。

(III) A_s' は上記着色バインダーを含浸した繊維シートの染色後のシート起毛面を色相Aのフィルターで測定して得られた反射率を示す。

(IV) A_f' は上記湿式フィルムを(III)と同一の条件で染色した後、色相Aのフィルターで測定して得られた反射率を示す。

4

(V) B_s' は(III)のシート起毛面を色相Bのフィルターで測定して得られた反射率を示す。

(VI) B_f' は(IV)において色相Bのフィルターで測定して得られた反射率を示す。

以下本発明について具体的に説明すれば、本発明の繊維シートはバインダー含浸後バフ起毛によつて立毛を形成し得るものであればいかなるものであつてもよく、とりわけ不織布、フェルトが好ましく用いられる。又繊維シートを構成する繊維は最終的に染料によつて染色可能なものであればいかなる繊維も使用可能である。

したがつて各種重合体例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、PACM 12 (PP-アミノシクロヘキシルメタンとデカンジカルボン酸との縮合物)、ヘキサメチレンテレフタルアミドおよびそれらの共重合体等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリオキシエチレンベンゾエートおよびそれらの共重合体等のポリエステル、ポリアクリロニトリル系共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびそれらの共重合体等のポリオレフィンから成る合成繊維、綿、羊毛、麻、レーヨン等の天然もしくは半天然繊維等が含まれる。

繊維の太さは、チヨークマーク性を得る上に重要な要因となり、本発明では少くとも3デニール以下0.01デニール以上の太さの繊維を用いるのが好ましい。

しかし、繊維として高分子相互配列体繊維を用いて得られる0.03~0.8デニールの極細繊維の少くとも3本以上からなる繊維束を用いるときは、一層天然皮革様の色相、チヨークマーク性を有する立毛シートを得ることができ、かかる特徴に加えて、柔軟性、耐屈曲疲労性、風合等の実用性能が著しくすぐれき皮革状物を得ることができる。

したがつて繊維の太さが3デニール以上では立毛の腰が強くなりすぎ、チヨークマーク性に乏しく、0.01デニール以下では逆に立毛の腰がなく、チヨークマーク性が出にくい。

本発明に使用可能なバインダーとしては染色時における熱水に耐え、好ましくは染色性が良好なバインダーであれば、いかなるものも使用可能であるが一般にポリエーテル系ポリウレタンが好ましい。具体的にはかかる条件を満足するバインダーとしてポリアルキレンエーテルグリコールを含

むグリコールと芳香族環を含むジイソシアネートおよびジアミンとの反応生成物であつて、その軟化点が220℃以上のものが好ましく用いられる。

本発明においてバインダーに混入する着色剤としては、フタロシアニン系、ポリアゾ系、アゾ系、キナクドリン系、ベンジジン系の有機顔料、カドミウム、チタン、クロムなどの金属酸化物又は硫化物、又は焦性物から得られる無機顔料、更にチャネルブラック、フアーネスブラックなどのカーボンブラックなどが好ましく用いられる。

しかし、特殊な場合としては染料を添加しても良い。顔料添加に当つては、顔料を樹脂と十分練り合わせた状態において、バインダーに添加するのが、分散性、安定性、再現性の点で好ましい。

本発明は、天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある優美な表面特性を得るための第1の要件として、染色前の起毛繊維シートは上記一般式(1)を満足するハンターL値を有していなければならない。したがつてバインダーに混入する着色剤の混入量はかかる一般式を満足する範囲で自由に変更可能である。

上記一般式における L_s 、 A_s 、 B_s は繊維シートの厚さ、繊維の太さなど立毛の毛足の長さによつて変化するものである点を考慮し、本発明における L_s 、 A_s 、 B_s は厚さ0.6mm以上であつて、且つ下記一般式

$$0.1 < \ell / D < 3 / D \dots\dots\dots (3)$$

但し、 ℓ は立毛の毛足の長さ、 D は繊維の太さを表わすで表わされる関係を満足する繊維シートを対象とするものである。

本発明において $|L_s - L_0|$ の値が5%以下及び50%以上ではチョークマークにおける陰影がはつきりせず、チョークマークをきわ立たせることが困難であり、天然皮革並みの表面特性を得ることができない。

次に第2の要件としては、かかる起毛繊維シートを上記一般式(2)を満足する色合いに染色しなければならない。染色に用いる染料は特に限定されず、繊維シートを構成する繊維及び/またはバインダー成分に染着可能なものであればいかなる染料も使用可能であり、染料の使用濃度は上記一般

式(2)を満足する範囲で自由に変更可能である。

本発明によれば上記した如き構成をとるので、立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある優美な着色状態を容易に与えることができる。

尚、上記一般式(1)、(2)におけるハンターL値及び反射率はジャーナルオブオプティカルソサエティオブアメリカ(1958・11月)に記載された方法により測定されるものである。(以下の実施例も同様の方法による)

以下実施例に基づき、本発明の対象とする人工皮革及び着色方法につき具体的に説明する。

実施例 1 (ステップ1)

高分子相互配列体繊維を用いて不織布マットを作製する。ここで言う高分子相互配列体繊維とは繊維断面においては海一島関係を有する繊維で、島が多数海成分中にもしくは部分的に外周部に存在する状態であつて、かつ各島はフィラメント状態で、縦方向に平行に連続し配列している状態の繊維をさす。かかる繊維で、海成分としてポリステレン中にポリエチレングリコールを1%ブレンドしたものを50部島成分として、ポリエチレテレフタレート50部島数16本/フィラメントなる組合せで、紡糸、延伸し得られた繊維を通常の工程を通しステープル化する。得られた繊維は3.6 d (デニール)、4.9 mm (センチ長)、ケン細数13山/inであつた。

このステープルを用いカード、クロスラッパ―を通し、しかる後ニードルパンチングを行なつて不織布マットを得た。

この不織布マットは、以下の通りのものであつた。

目付	630 g/m ²
見掛け密度	1.43 g/cm ³

このマットにポリビニルアルコールとカルボキシメチルセルロースを4:1の割合で混合した7%の60℃溶液中につけマングルで絞液した後乾燥した。

第2ステップ：上記乾燥マットをトリクロロエチレン中に浸漬し絞液、浸漬を十分くり返した後乾燥する。

このマットに次のとき配合を有するポリウレタン溶液を含浸する。

ポリウレタン 100部
カーボンブラック 2部
DMF (ジメチルホルムアミド) 720部

水中で十分凝固後、温水中で十分洗浄し、しかる後乾燥した。乾燥後の重量から、ポリウレタンは繊維100部に対し、78.9部についていることがわかった。この基之の両面を150井(メッシュ)のサンドペーパーでバフし起毛(毛の長さ約0.5mm)させた後、次の染色条件で染色した。

染料: レグリンブルー GRL 1.0%
レグリンレッド BBL 1.0%
パラニールオレンジ 3GN 4.8%
スミカロンブラウン G 5.0%

浴比 1:100

温度 130℃(高压熱水中)

時間 1時間20分

染色完了後、アミラジン1g/lの水溶液温度60℃で20分洗浄し、ついで60℃の温水で20分洗浄した。乾燥後、再度両面を200メッシュのサイドペーパーでバフし仕上げを行なった。得られたものは極めてあざやかなチヨークマークを示し、いらつきのない深みのある染上りであった。なお上記における光学特性は次のとおりであった。

$Lf=3.16\%$, $Af'=13.6\%$, $Bf'=7.8\%$

$Ls=6.07\%$, $As'=25\%$, $Bs'=14.6\%$

比較実施例 1

実施例1において、バインダーにカーボンブラックを添加せずに用い、以下同様に行なった。仕上げ後の最終状態において、この場合バインダーが黄味を帯びた色調で、繊維は青みを帯びた色調となり、繊維とバインダーとが完全に分離した色合いとなつてしまつた。

このため繊維立毛間からバインダーの黄味がすけて見え、いちじるしい「いらつき」を生じ低俗な感を与えるものとなつてしまつた。明るい場所においては特にこの現象が顕著となり、繊維立毛が目立ちにくくなり、平板的感じを与える。この場合はバインダーの色が極めて劣悪な状態で強調されすぎることによる原因がある。

尚、 $Lf=7.26\%$, $Af'=7.3\%$, $Bf'=3.32\%$

$Ls=85.1\%$, $As'=33.0\%$, $Bs'=5.6\%$ であつた。

実施例 2

Q.8デニールの収縮率45%を有するポリエーレンテレフタレート繊維を用いてカード;クロスラッパを通し、ユードルパンチングし、不織布を形成した。この不織布をついで熱水中に通し、十分収縮させた。この収縮後のフェルトの見掛密度は0.3g/cm²であつた。このフェルトにポリビニールアルコールの5%水溶液を含浸させ乾燥させた後以下のポリウレタン溶液を含浸させた。

分子量1500のポリテトラメチレンエーテルグリコールとPP'ジフェニルメタンジイソシアネートとをその未滴[OH]基の2倍当量の(NCO)基となるごとく混合し、80℃で2時間反応させた後、ジメチルホルムアミドを加え約25%の溶液となした。残基[NCO]に対し、0.98当量の(NH₂)となるごとくトリメチレンジアミンを加え室温で1昼夜反応させた。

上記ポリウレタン溶液 100部
ダイラックブラック(大日本インキ社製)1部
DMF(ジメチルホルムアミド) 100部
含浸後マングルで絞りポリウレタンの付量が繊維重量100部に対し、55部となるよう調整した後水中にて凝固させた。

凝固後90℃熱水中でさらに十分洗浄し、しかる後乾燥した。

乾燥後両面をバフ(毛の長さ約0.6mm)した後次の染色条件で染色した。

染料 { テラシールブルー GR 4%
テラシールイエロー GN 4%
スミカロンカーキ 2G 9%

温度 130℃(高压)

時間 60分

浴比 1:100

染色完了後、アミラジン1g/lで洗浄し、しかる後水洗した。

染色基材を中央部からスライスし、スライス面をバフし、0.75mmの厚さのスエード様基材2枚を得た。

この基材は表面立毛は前実施例における高分子相互配列体繊維から成るものに比し若干屈曲荒く柔軟性に欠けるが、繊維立毛とバインダーとが調和のとれた着色状態を示し、深みのある染上り状態を示した。

尚、 $Lf=27.3\%$, $Af'=57.8\%$, $Bf'=20.0\%$

$L_s=5.14\%$, $A_s'=3.54\%$, $B_s'=1.83\%$ であつた。

実施例 4

実施例3において、バインダーを黒色に原着したほか同様に行なつた。この時のバインダー組成は

ポリウレタン溶液	100部
ダイラック ブラック	1部
DMF	100部

であつた。

染色上りサンプルは陰影のかかつた実施例3とは異つた趣のある深みのある色あいであつて、特にチヨークマークにより、味わいのある重厚な感じを与える。

尚、 $L_f=2.73\%$, $A_f'=3.78\%$, $B_f'=2.00\%$

$L_s=5.14\%$, $A_s'=3.54\%$, $B_s'=1.83\%$ であつた。

比較実施例 2

実施例3において、バインダーを色づけせずにそのまま用いた。染上り基材はバインダーが色がつく、繊維がこく、「いろつき」が大きい。チヨークマークをつけた場合、繊維自体の深みのある色がバインダーの浅い色によつてそこなわれ、まったく深みのない高級感に欠けるものとなる。

実施例 5

1.2デニールのポリアクリロニトリル系繊維を用いてニードルパンチ不織布を得た。この不織布に

NBR エマルジョン (30%)	100部
Rudye Colour Yellow	3部
Blue	2部
水	100部
ポリビニルアルコール	5部

を含浸し、しかる後、塩化カルシウム15%水溶液中に浸漬凝固させた。乾燥後次の条件で染色を行なつた。

染料 カチオンブルー-NBLH	2%
スミアクリルイエロー 3G	1%
緩染剤 カチオゲン L	1%
浴 比	1:100

酢酸ソーダと酢酸で浴PH4に調整した後、60分かけ、60℃から98℃に昇温し、98℃で30分染色後、1℃/minの割合で冷却した。染色後両面をサンドペーパーでバフした。バフ

上りの基材は天然皮革状の反発性のない柔軟な風合を有し、かつ腰のある繊維立毛(ナツプ)を有しており、高品位のチヨークマークを示すものであつた。

比較実施例 3

実施例5において、バインダーに顔料を添加せずに行なつた。染色後の基材はバインダーが染まらずに劣悪なチヨークマークを示すものであつた。

実施例 6

品成分としてポリプロピレン55部、海成分ポリスチレン45部から成る。品数16本/フィラメント、5デニールの高分子相互配列体繊維を用いバインダー含浸まで実施例1と同様に行なつた。バインダーとして実施例2におけるポリウレタンを用い、下記要領で顔料を添加したものを用いた。ポリウレタン(25%DMF Solution)100部

ダイラックホワイト2100(大日本インキ社製)	5部
DMF	100部

この溶液を含浸後10%DMF水溶液中で凝固させ、しかる後、80℃の温水中で十分洗浄し、両面をバフした後、下記条件で染色した。

染料 カヤロンポリオールブルー	2%
分散剤 テレボン	28g/l
浴 比	1:50
温 度	98℃
染色時間	60分

洗 浄 アミラジン2g/lの80℃の温水で20分洗浄。

染色後再度両面バフし、仕上げを行なつた。毛足の長さは約0.6mmであつた。

得られたものは、ライトブルーの繊維とバインダーとが極めて近い全体として均一な色調であつて、チヨークマークによつてもバインダーの付着状態がめだたない状態であり、極めて好ましい状態のものであつた。

尚、 $L_f=88.1\%$, $A_f'=2.98\%$, $B_f'=3.78\%$
 $L_s=90.3\%$, $A_s'=1.91\%$, $B_s'=4.10\%$

であつた。

比較実施例 4

実施例6において、バインダー中に白色顔料を添加せずに行なつた。染色後バインダーのみが濃色に染まり、バインダーが細かく斑点状に点在している状態が浮き出され非常に品位のない状態と

なる。極細の繊維立毛を通し、バインダーの地は
だがすけてみえ、繊維の隠蔽効果したがつてテヨ
ークマーク性がうすれてしまう。

⑨特許請求の範囲

1 線度0.8～0.03デニールの繊維で構成され
た不織布に、黒色顔料を添加したバインダーを含
覆し、これを湿式凝固させた後、起毛し、次いで
これを黒色以外の染料で染色することを特徴とす

る立毛を有する皮革状物質の着色方法。

⑩引用文献

5 特 公 昭41-3474
特 公 昭42-1040
特 公 昭42-8155

第2部門(4)

特許法第64条の規定による
補正の掲載

(昭和52年9月27日発行)

昭和45年特許願第68333号(特公昭49-22681号、昭49.6.11発行の特許公報2(4)-26〔119〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

一特許第865962号一

⑬日本国特許庁

⑭特許出願公告

特 許 公 報

昭49-22681

⑮ Int.Cl²
D 06 M 3/14

識別記号 ⑯日本分類
27 E 23

庁内整理番号 ⑰公告 昭和49年(1974)6月11日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑱立毛を有する皮革状物の着色方法

⑲特 願 昭45-68333
⑳出 願 昭45(1970)8月6日
㉑発 明 者 渡辺幸二
大津市国山2の13の1
同 岡本三宜
高槻市名神町7の3
同 久保昌美
大津市国山2の15
㉒出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2の2

発明の詳細な説明

本発明は立毛を有する皮革状物の着色方法に関し、特に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある着色状態与える方法に関するものである。

従来の人工皮革の着色に当つては、一般に含浸もしくは表面にコートされるべき弾性重合体に着色剤を添加することによつて行なわれていた。従来の人工皮革は表面が弾性重合体の被覆膜でおおわれた構造のものであり、したがつて着色に際しかかる表面膜の着色だけで事たりたわけである。

しかるに、本発明に係る皮革状物においては、表面がバインダー(一般的に合成重合体)と立毛繊維とによりおおわれたもので、かかる場合においては単にバインダーを着色するだけではすまされない。このような場合、繊維としてはあらかじめ

め希望の色に着色したものを、しかる後バインダーを繊維の色と合わせた色にしたものを用いる方法が考えられる。しかしかかる場合製品の色つき変えが難しく、工業的規模とした場合実際のでないがより大きな欠点としてはバインダーを含浸することにより、基材中において、バインダーの付着むらが生じ均一な色をつけにくいし、凝固との関係でこのむらがさらに強張拡大され、再現性も十分とは言えない。これは特に濃色とすべく顔料等着色剤のバインダー中への添加量が多い場合において著しい。したがつてかかる方法においては実用上および技術上の点から大きな制限を受けざるを得ない。

さらにかかる方法とは異なる方法として、バインダーを含浸させた基材を単純に染色する着色方法がある。この場合特定な色合いにおいては好ましい着色状態を与える場合もあり、上記した方法より一段優れた方法と言えるが、この方法においても重大な欠陥がひそんでいる。

すなわち、バインダーと繊維とを同時に染料によつて着色するわけであるが、この場合、一般にバインダーである合成重合体と繊維を形成せる高重合体とが染料との親和性において異なり、染料の選択吸着が生ずる。したがつて単色系の染料を用いた場合は致命的欠陥にまで顕在化しない着色状態であつても、混合系染料を用いた場合には繊維およびバインダーによる選択的吸着が行なわれ、繊維とバインダーとがまったく異質な色に染色されてしまい著しい「いらつき」を呈すること

ととなる。したがってこのような場合においては染色可能な色が著しく制限され、実際上好まれる色調とすることは極めてむずかしいし、事実上不可能となる。

特にこのような現象はバインダーおよび繊維を形成する高分子状物質の差以上に構造的要因も存在する。

すなわち、バインダーの有するポーラスな構造のため、同一染色量であっても発色性が極端に低下し全体に白っぽくなる。これが膜状構造のように適当な厚さを有しそのため染料の隠蔽力が増加する場合においては非常に厳しい条件を採用することにより多少なりともほぼ実用的な色に近い程度にまで改良可能であるが本発明の皮革状物のごとく、バインダーと繊維とが混在し、かつバインダーが繊維を局所的におおっている状態ではバインダー中における染料の隠蔽力は低下する。このような状態にあつて染色した場合単色たとえば赤で染めてもバインダーの色が浅く（たとえばピンク）なり繊維の色が濃く（濃赤と）なる。これは極めて著しい「いらつき」となり、染みのない低俗な色合いとなる。

以上に述べたことから明らかなように、立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある着色状態を与える試みはかつて行なわれなかつた。

本発明にいうチョークマーク性とは立毛をねかせた時、色相及び光沢等の表面特性が見る角度によつて変化する現象を言い、かかる現象は天然皮革に顕著に認められるものである。

本発明者らは立毛を有する人工皮革状物に天然皮革にみられるチョークマーク性を顕著に示す深みのある審美的に優れた着色状態を与える方法の開発を目的に鋭意研究した結果本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、繊度 0.8～0.03 デニールの繊維で構成された不織布に、黒色顔料を添加したバインダーを含浸し、これを圧式凝固させた後、起毛し、次いでこれを黒色以外の染料で染色することを特徴とする繊維立毛を有する皮革状物質の着色方法であり、特に有利には、下記一般式(1)を満足するハンター L 値を有する起毛後の繊維シートを下記一般式(2)を満足する色合いに染色するものである。但し、

$$5\% < |L_f - L_s| < 50\% \quad \cdots \cdots (1)$$

$$0 < \frac{|A_f' - A_s'| + |B_f' - B_s'|}{100 + |L_f - L_s|} < 0.4 \quad \cdots \cdots (2)$$

式中

(I) L_f は着色剤を混入したバインダーを用いて作つた厚さ 0.5 mm の湿式フィルムのハンターの色立体表示における L 値 (%) を示す。

(II) L_s は上記着色バインダーを含浸した染色前の繊維シート of 起毛面のハンターの色立体表示における L 値 (%) を示す。

(III) A_s' は上記着色バインダーを含浸した繊維シートの染色後のシート起毛面を色相 A のフィルターで測定して得られた反射率 (%) を示す。

(IV) A_f' は上記湿式フィルムを(III)と同一の条件で染色した後、色相 A のフィルターで測定して得られた反射率 (%) を示す。

(V) B_s' は(III)のシート起毛面を色相 B のフィルターで測定して得られた反射率 (%) を示す。

(VI) B_f' は(IV)において色相 B のフィルターで測定して得られた反射率 (%) を示す。

以下本発明について具体的に説明すれば、

本発明の不織布はバインダー含浸後バフ起毛によつて繊維立毛を形成し得るものであり、又不織布を構成する繊維は最終的に染料によつて可能なものである。

したがつてその意味からも各種重合体例えば、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、

30 PACM12 (PP-ジアミノシクロヘキシルメタンとデカンジカルボン酸との縮合物)、ヘキサメチレンテレフタルアミドおよびそれらの共重合体等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリオキシエチレ

35 ンベンゾエートおよびそれらの共重合体等のポリエステルポリアクリロニトリル系共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびそれらの共重合体等のポリオレフィンから成る合成繊維等が含まれる。

しかし、繊維として高分子相互配列体繊維を用いて得られる 0.03～0.8 デニールの極細繊維の少なくとも 3 本以上からなる繊維束を用いるときは、一層天然皮革様の色相、チョークマーク性を有する立毛シートを得ることができ、かかる特徴

5

に加えて、柔軟性、耐屈曲疲労性、風合等の実用性能が著しくすぐれた皮革状物を得ることができる。

したがって繊維が太すぎる場合には、立毛の腰が強くなりすぎ、チョークマーク性に乏しく、細すぎる場合には逆に立毛の腰がなく、チョークマーク性が出にくい。

本発明に使用可能なバインダーとしては染色時における熱水に耐え、好ましくは染色性が良好なバインダーであれば、いかなるものも使用可能であるが一般にポリエーテル系ポリウレタンが好ましい。具体的にはかかる条件を満足するバインダーとしてポリアルキレンエーテルグリコールを含むグリコールと芳香族環を含むジイソシアネートおよびジアミンとの反応生成物であつて、その軟化点が220℃以上のものが好ましく用いられる。

本発明においてバインダーに混入する着色剤としては、黒色の有機顔料又は無機顔料、特にチャネルブラック、フーネスブラックなどのカーボンブラックなどが好ましく用いられる。

しかし、特殊な場合としては染料を添加しても良い。顔料添加に当つては、顔料を樹脂と十分練り合わせた状態において、バインダーに添加するのが、分散性、安定性、再現性の点で好ましい。

本発明は、天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある優美な表面特性を得るための第1の要件として、染色前の起毛繊維シートを上記一般式(1)を満足するハンターL値を有していなければならない。したがってバインダーに混入する着色剤の混入量はかかる一般式を満足する範囲で自由に変更可能である。

上記一般式における L_s 、 As' 、 Bs' は繊維シートの厚さ、繊維の太さなどの立毛の毛足の長さによつて変化するものである点を考慮し、本発明における L_s 、 As' 、 Bs' は厚さ0.6mm以上であつて、且つ下記一般式

$$0.1 < 1/D < 3/D \quad \dots\dots\dots(3)$$

(但し、1は立毛の毛足の長さ、Dは繊維の太さを表わす)

で表わされる関係を満足する繊維シートを対象とするものである。

本発明において $|Lf - Ls|$ の値が5%以下

6

及び50%以上ではチョークマークにおける陰影がはつきりせず、チョークマークをきわ立たせることが困難であり、天然皮革並みの表面特性を得ることができない。

次に第2の要件としては、かかる起毛繊維シートを上記一般式(2)を満足する色合いに染色しなければならない。染色に用いる染料は繊維シートを構成する繊維及び/またはバインダー成分に黒色以外の色に染色可能なものであればいかなる染料も使用可能であり、染料の使用濃度は上記一般式(2)を満足する範囲で自由に変更可能である。

本発明によれば上記した如き構成をとるので、立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著に示す深みのある優美な着色状態を容易に与えることができる。

尚、上記一般式(1)、(2)におけるハンターL値及び反射率はジャーナルオブザオプティカルソシエティオブアメリカ(1958、11月)に記載された方法により測定されるものである。(以下の実施例も同様の方法による)

以下実施例に基づき、本発明の対象とする人工皮革及び着色方法につき具体的に説明する。

実施例 1

(第1ステップ)高分子相互配列体繊維を用いて不織布マットを作製する。ここで言う高分子相互配列体繊維とは繊維断面においては海-島関係有する繊維で、島が多数海成分中にもしくは部分的に外周部に存在する状態であつて、かつ各島はフィラメント状態で、縦方向に平行に連続し配列している状態の繊維をさす。かかる繊維で、海成分としてポリスチレン中にポリエチレングリコールを1%ブレンドしたものを50部島成分として、ポリエチレンテレフタレート50部島数16本/フィラメントなる組合わせで、紡糸、延伸し得られた繊維を通常の工程を通しステابل化する。得られた繊維は3.6d(デニール)4.9mm(センチ長)、ケン縮 数1.3山/inであつた。

このステابلを用いカード、クロスラッパを通して、しかる後ニードルパンチングを行なつて不織布マットは、以下の通りのものであつた。

目付 630g/m²

見掛密度 1.43g/cm³

このマットにポリビニルアルコールとカルボキ

シメチルセルロースを4:1の割合で混合した7%の60℃溶液中につけマングルで絞液した後乾燥した。

(第2ステップ)上記乾燥マツトをトリクロルエチレン中に浸漬し絞液、浸漬を十分くり返した後乾燥する。

このマツトに次のとき配合を有するポリウレタン溶液を含浸する。

ポリウレタン	100部
カーボンブラック	2部
DMF(ジメチルホルムアミド)	720部

水中で十分凝固後、温水中で十分洗浄し、しかる後乾燥した。乾燥後の重量から、ポリウレタンは繊維100部に対し、78.9部についていることがわかった。この基材の両面を150#(メッシュ)のサンドペーパーでバフし起毛(毛の長さ約0.5mm)させた後、次の染色条件で染色した。

染料: レゾリンブルー	GR L	1.0%
レゾリンレッド	B B L	1.0%
パラニールオレンジ	3 G N	4.0%
スミカロンブラウン	G	5.0%

溶比 1:100

温度 130℃(高压熱水中)

時間 1時間20分

染色完了後、アミラジン1g/Lの水溶液温度60℃で20分洗浄し、ついで60℃の温水中で20分洗浄した。乾燥後、再度両面を200メッシュのサイドペーパーでバフ仕上げを行なった。

得られたものは極めてあざやかなチョークマークを示し、いらつきのない深みのある茶色の染上りであった。なお上記における光学特性は次のとおりであった。

$L_f = 31.6\%$ 、 $A_f' = 13.6\%$ 、 $B_f' = 7.8\%$ 、 $L_s = 60.7\%$ 、 $A_s' = 25\%$ 、 $B_s' = 14.6\%$

比較実施例 1

実施例1において、バインダーにカーボンブラックを添加せずに用い、以下同様に行なった。仕上がり後の最終状態において、この場合バインダーが黄味を帯びた色調で、繊維は青みを帯びた色調となり、繊維とバインダーとが完全に分離した色合いとなつてしまった。

このため繊維立毛間からバインダーの黄味がすけて見え、いちじるしい「いらつき」を生じ低俗な感を与えるものとなつてしまった。明るい場所においては特にこの現象が顕著となり、繊維立毛が目立ちにくくなり、平板的感じを与える。この場合はバインダーの色が極めて劣悪な状態で強調されすぎることの原因がある。

尚、 $L_f = 72.6\%$ 、 $A_f' = 7.3\%$ 、 $B_f' = 33.2\%$ 、 $L_s = 85.1\%$ 、 $A_s' = 33.0\%$ 、 $B_s' = 5.6\%$ であつた。

実施例 2

0.8デニールの収縮率45%を有するポリエチレンテレフタレート繊維を用いてカード・クロス・ラッパを通し、ニードルパンチングし、不織布を形成した。この不織布をついて熱水中に通し、十分収縮させた。この収縮後のフェルトの見掛密度は0.3g/cm²であつた。このフェルトにポリビニルアルコールの5%水溶液を含浸させ乾燥させた後以下のポリウレタン溶液を含浸させた。

分子量1500のポリテトラメチレンエーテルグリコールとPP'ジフェニルメタンジイソシアネートとをその末端[OH]基の2倍当量の[NCO]基となるごとく混合し、80℃で2時間反応させた後、ジメチルホルムアミドを加え約25%の溶液となした後、残務[NCO]に対し、0.98当量の[NH₂]となるごとくトリメチレンジアミンを加え密閉で1昼夜反応させた。

ポリウレタン溶液	100部
ダイランクブラック	1部
DMF(ジメチルホルムアミド)	100部

含浸後マングルで絞りポリウレタンの付着が繊維重量100部に対し、55部となるよう調整した後水中にて凝固させた。

凝固後90℃熱水中でさらに十分洗浄し、しかる後乾燥した。

乾燥後両面をバフ(毛の長さ約0.6mm)した後の染色条件で染色した。

染料	テラシールブルーGR	4%
	テラシールイエローGN	4%
	スミカロンカーキ2G	9%
温度	130℃(高压)	
時間	80分	

浴比 1:100

染色完了後、アミラジン1g/lで洗浄し、しかる後水洗した。

染色基材を中央部からスライスし、スライス面をパフし、0.75mmの厚さのスエード様基材2枚を得た。

この基材は繊維立毛とバインダーとが調和のとれた緑色の着色状態を示し、深みのある染上り状態を示した。

尚、 $L_f = 27.3\%$ 、 $Af' = -37.8\%$ 、 $Bf' = -20.0\%$ 、 $La = 51.4\%$ 、 $Ag' = -35.4\%$ 、 $Bg' = -18.3\%$ であつた。

比較実施例 2

実施例2において、バインダーを色づけせずにそのまま用いた。染上り基材はバインダーが色がうすく、繊維がこく、「いらつき」が大きく、テ

ヨークマークをつけた場合、繊維自体の深みのある色がバインダーの浅い色によつてそこなわれ、まったく深みのない高級感に欠けるものとなつた。

⑦特許請求の範囲

1 織度0.8~0.03デニールの繊維で構成された不織布に、黒色顔料を添加したバインダーを含浸し、これを湿式凝固させた後、起毛し、次いでこれを黒色以外の染料で染色することを特徴とする繊維立毛を有する皮革状物質の着色方法。

⑧引用文献

特 公 昭41-3474
特 公 昭42-1040
特 公 昭42-8155